

A KUTATÁSI TÉMA SZAKMAI ZÁRÓJELENTÉSE

Témavezető neve: Pusztai László (MTA SZFKI)

A kutatás időtartama: 2006-2008.

A kutatás célja (az eredeti munkaterv szerint)

E pályázat a T048580 „normál” kutatási pályázat kiegészítése; ilyen módon a célkitűzések is azonosak voltak az „anya”-pályázatával. Elsősorban molekuláris folyadékok mikroszkópikus szerkezetét tanulmányoztuk diffrakciós kísérleti módszerekkel, illetve az azokat követő Reverse Monte Carlo (RMC) számítógépes modellezési eljárással [1]. A vizsgált folyadékok köre az egészen egyszerűtől (pl. nitrogén) az egyáltalán nem triviális molekula-szerkezetűekig (pl. metil-jodid) terjedt. A bonyolultabb szerkezetek megértéséhez kiterjedten felhasználtuk az egyszerűbbek esetében könnyebben láthatóvá tett tulajdonságokat: ezt a – kiválóan működő, ám szisztematikusan mégis csak ritkán alkalmazott – hierarchiát a későbbiekben is ki kívánjuk használni.

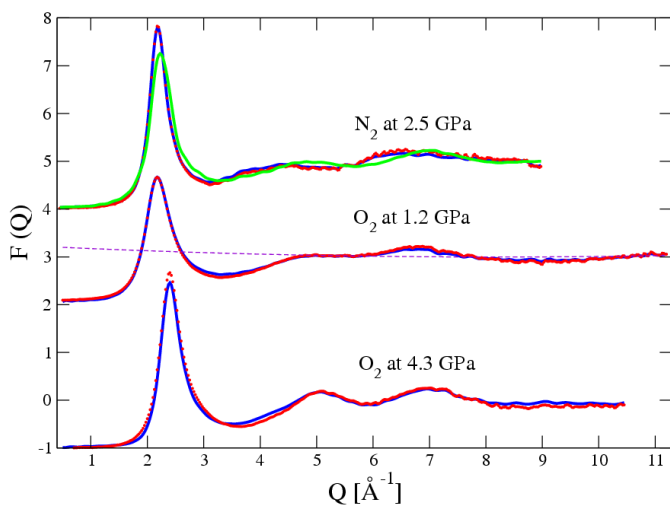
A pályázat utolsó időszakában kristályos anyagokban (esetünkben lítium/lantán-titanátokban) jelentkező szerkezeti rendezetlenséget vizsgáltunk az RMC algoritmus megfelelő, a pordiffrakciós adatokat leíró változatának, az RMCPOW-nak [2] segítségével.

Az elért eredmények

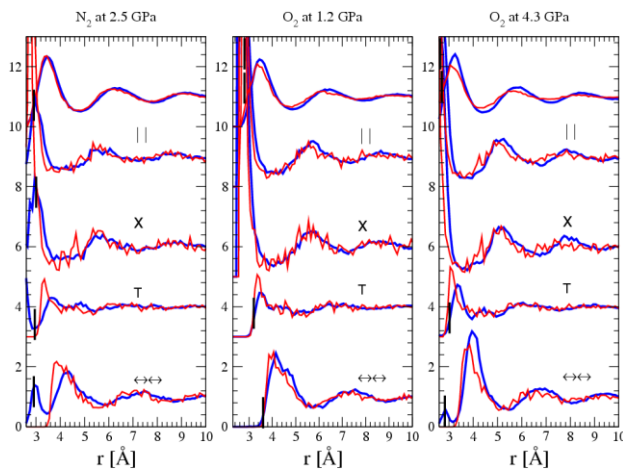
A magas nyomású, folyadék-sűrűségű, szuperkritikus állapotban lévő oxigén és nitrogén szerkezete ([S1] referencia)

Az oxigén kristályszerkezetét nagy nyomáson igen részletesen vizsgálták, ám szobahőmérsékleten az (egyébként szokatlanul nagy) kristályosodási nyomás alatt ezidáig még nem. A hasonló termodinamikai állapotú nitrogénnel, mint referencia-anyaggal való összevetés is kecsegtetőnek ígérkezett.

A röntgendiffrakciós kísérleteket a SPring-8 (Japán) szinkrotronforrás BL04B2 állomásánál végezték, 1.2 és 5.2 GPa nyomás értékek között. A mérendő mintákat speciálisan erre a célra gyártott



1/a. Ábra: Magas nyomású, szobahőmérsékletű, folyadék-sűrűségű oxigén és nitrogén szerkezeti függvényei.



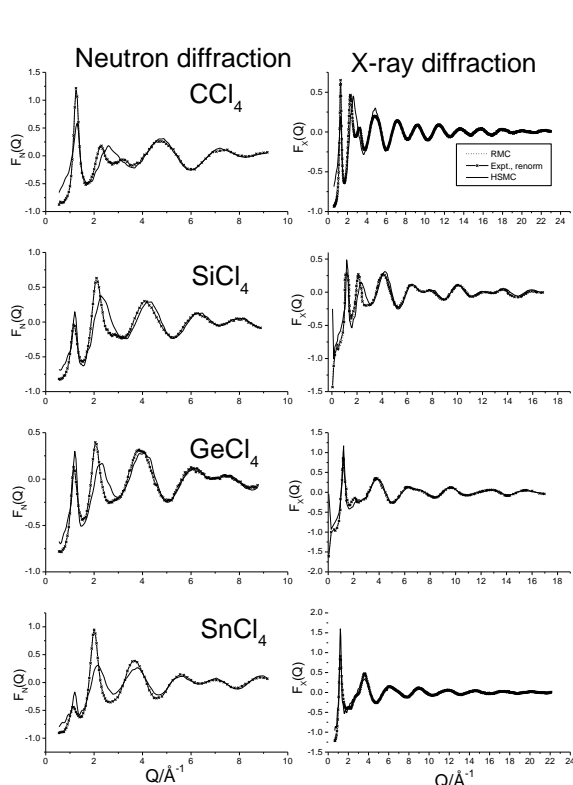
1/b. Ábra Magas nyomású, szobahőmérsékletű, folyadék-sűrűségű oxigén és nitrogén orientációs korrelációs függvényei.

'diamond anvil' cellákba előre betöltötték. Az elsődleges adatfeldolgozás során igen komoly problémát okozott a gyémánt mintatartók szórásából származó háttér kezelése, ezért már ebben a fázisban is nagy segítséget jelentett az RMC kód azon tulajdonsága, hogy a szórási változótól függő kvadrátikus háttérrel képes utólag is korrigálni. Az RMC számításokban 5000 molekulát tartalmazó szimulációs cellát alkalmaztunk. A valós rendszerek mellé minden esetben (az alább taglalandó további molekuláris folyadékok esetében is) referencia-rendszereket generáltunk merevgömbi Monte Carlo (az angol rövidítés után, a továbbiakban: „HSMC”) szimulációkkal. A HSMC rendszerek minden paramétere (sűrűség; molekulaszerkezet; a molekulák közötti legkisebb megengedett távolság; stb...) megegyezett az RMC számításokéival – csak éppen mérési adatot nem illesztettünk. Ilyen módon a mérési adatokkal hibán belül konzisztens (ld. a vonatkozó *1/a. Ábrát*) modellekről meg lehet mondani, hogy a szerkezet mely jellemzői származnak a „kiszorított térfogat hatás”-ból és melyek azok, amelyek a mérési adatok jelenléte nélkül nem jósolhatók.

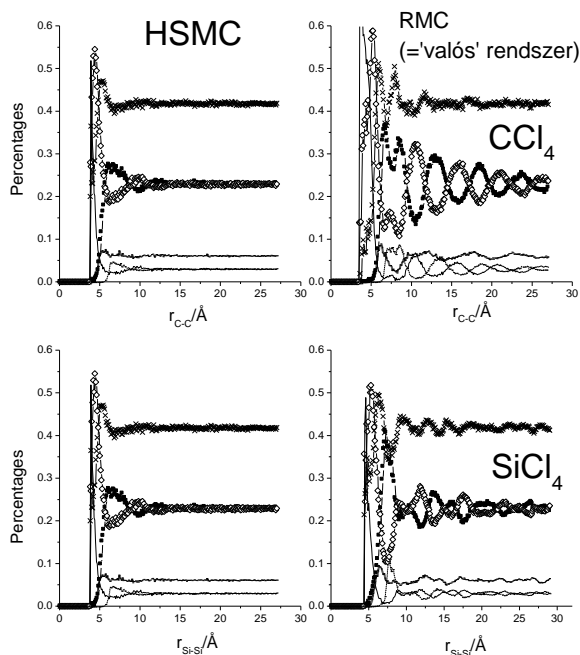
Mint az a *2/b. Ábráról* leolvasható, a nagynyomású szuperkritikus fluid nitrogén, illetve – kisebb mértékben – oxigén esetében a kialakuló orientációk nem elhanyagolható része a kizárt térfogat hatásból származik, azonban az egymáshoz legközelebb lévő molekulákra ez nem igaz. Ezen legfontosabb molekulapárok leggyakrabban párhuzamos és „X”-alakú konfigurációkba rendeződnek; ez utóbbiak jelenlétét eddig nem jósolták.

Nanométeres hatótávolságú orientációs korrelációk XCl_4 molekuláris folyadékokban ([S2] referencia)

Ez az anyagcsalád talán a legtöbbet vizsgált egyszerű molekuláris folyadékot, a szén-tetrakloridot is magában foglalja – mégis, mint azt az alábbiakban látni fogjuk, a mai napig kerülnek felszínre újabb és újabb ismeretek szerkezetüket illetően.



2/a. Ábra XCl_4 molekuláris folyadékok szerkezeti függvényei. (HSMC: merevgömbi referencia-rendszer; látható, hogy a szén-tetraklorid esetében a legnagyobbak a referencia-rendszer és a mért/RMC adatok közötti különbségek.)



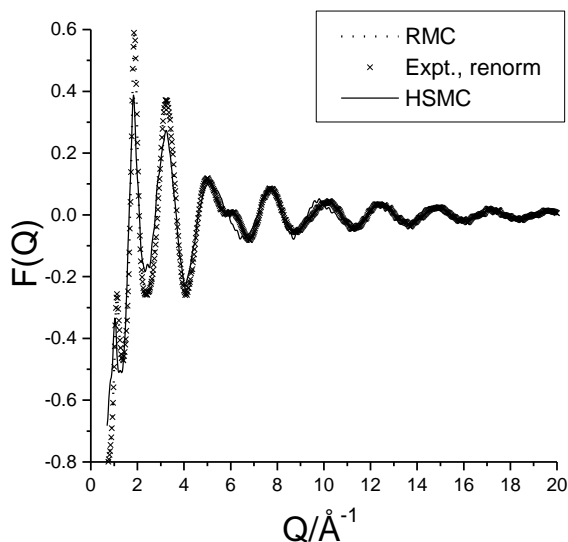
2/b. Ábra XCl_4 molekuláris folyadékok molekuláinak kölcsönös orientációját jellemző korrelációs függvények a szén- és szilícium-tetrakloridokban.

A 4 folyadék (CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 és SnCl_4) szerkezetének RMC modellezését saját neutron- (PSD diffraktómer, Budapest) és röntgendiffrakciós (SPRING-8, Japán; Hasylab, Németország) adatainkra, illetve kisebb részben az irodalomból vett röntgendiffrakciós mérési adatokra alapoztuk. Minden esetben 1000 molekulát tartalmaztak rendszereink, beleértve a HSMC referencia-konfigurációkat is. A mérési adatokat, amint az a **2/a. Ábra** meggyőzően mutatja, sikerült hibán belül reprodukálni.

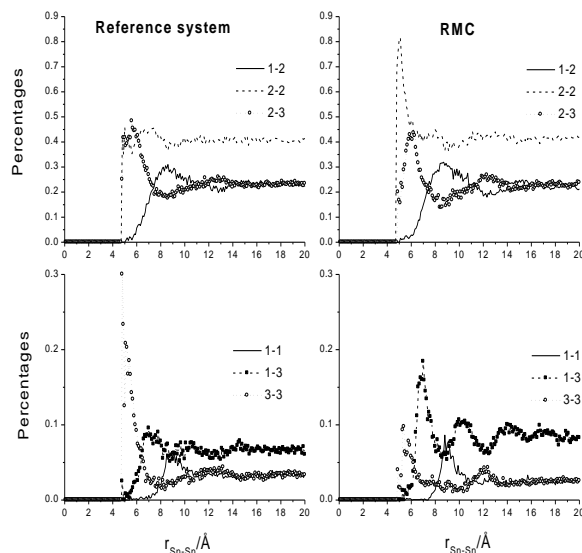
A **2/b. Ábrán** mutatjuk be a molekulapárok kölcsönös orientációját a távolság függvényében; e függvényeket egy frissen javasolt módszer [3] szerint számítottuk ki. A korrelációs függvények leginkább feltűnő jegye a szén-tetrakloridban található meglepően hosszú távú rendezettség: az 1:2 és 2:3 (egymással érdekes módon alternáló) csoportok függvényei még 3 nm távolságban is jól látható oszcillációkat produkálnak.

Az folyékony ón-tetrajodidban található lokális molekuláris orientációk ([S3] referencia)

Az SnI_4 a fentiekben tárgyalt XCl_4 rendszerek közeli rokona: ugyanúgy szabályos tetraédereket tartalmazó molekuláris folyadék, mint a fentiekben tárgyaltak. A legfontosabb megkülönböztető jegy a molekulák mérete: az ón-tetrajodid a legnagyobb szabályos tetraéder alakú molekula. Az anyag egy másik tulajdonsága nagynyomású fázisainak rendkívüli változatossága: a molekuláris kristálytól a fémes vezetőig mindeféle anyagot találunk köztük – pl. rendezetlen (amorf) szerkezetűt is.



3/a. Ábra Ón-tetrajodid folyadék szerkezeti függvényei.



3/b. Ábra Ón-tetrajodid folyadék molekuláinak kölcsönös orientációját jellemző korrelációs függvények.

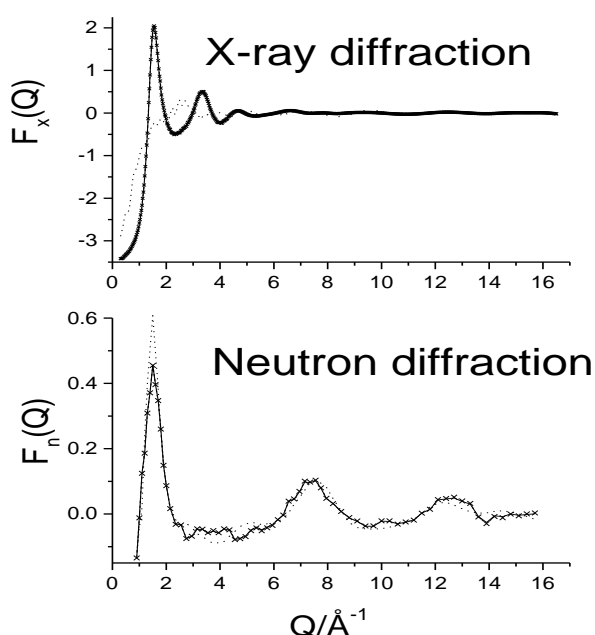
A röntgendiffrakciós kísérletet japán együttműködő partnereink már korábban elvégezték, sőt, az adatoknak egyfajta kiértékelését is elkészítették [4]. E munka során azonban – mint azt későbbi saját kutatunk igazolta – a szerzők elkövettek néhány túlságosan is durva közelítést: az anyag sűrűségét pl. mintegy 20 %-kal túlbecsülték.

Az említett röntgendiffrakciós mérésen [4] alapuló RMC számításokat 1000 molekulát tartalmazó szimulációs dobozokkal végeztük; a mérési adathoz való illeszkedést a **3/a. Ábra** mutatja be. Megmutattuk, hogy a nagy molekulamérethez nagyfokú flexibilitás járul; minden valószínűség szerint ennek köszönhető az anyag gazdag fázisdiagramja. A lokális orientációs korrelációkat jellemző függvények a **3/b. Ábrán** láthatók. Feltűnő egyrészt a referencia-rendszerhez való nagy hasonlóság; ami azonban az ón-tetrajodid folyadékfázisát valóban egyedivé teszi, az az „Apollo-orientációk” (1:3 csoportba tartozó konfigurációk) egyedülállóan nagy hányada: a központi atomok közötti kb. 7 Å távolság esetén kb. 20 %-os valószínűséggel fordulnak elő. Ez minden eddig vizsgált XY_4 folyadékénál jóval magasabb (átlagosan kb. kétszeres) érték.

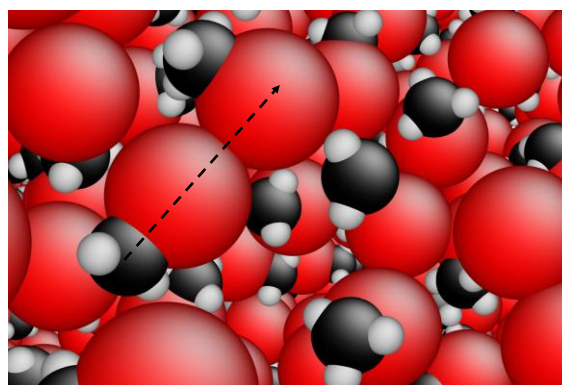
A metil-jodid folyadékszerkezete ([S4] referencia)

E folyadékot alkotó molekulák egyszerűen származtathatók az eddigiekben tárgyalt XY_4 összetételűekből: a négy egyforma (jelen esetben H atom) közül az egyik ligandumot lecseréltük egy tőlük különbözőre (jelen esetben jód atomra). Ezáltal a szabályos tetraéderből egy kissé alacsonyabb szimmetriájú torzított tetraéder jött létre; a kutatómunka eme – jelenleg is aktívan művelt – fázisában azt vizsgáljuk, hogy hogyan hat a molekula-geometria fokozatos megváltoztatása a folyadékszerkezetre.

A korábban helyben (a Budapesti Kutatóreaktor mellett működő PSD diffraktométeren) mért neutrontdiffrakciós mérés mellé a SPring-8 intézetben (Japán) végeztünk röntgendiffrakciós kísérleteket. A két mérés együttes RMC modellezéséből 1000 molekulát tartalmazó részecskekonfigurációkat kaptunk, amelyek (a **4/a. Ábrán** bemutatott módon) teljes mértékben konzisztensek voltak a diffrakcióból kapott szerkezeti függvényekkel.



4/a. Ábra Metil-jodid folyadék szerkezeti függvényei.

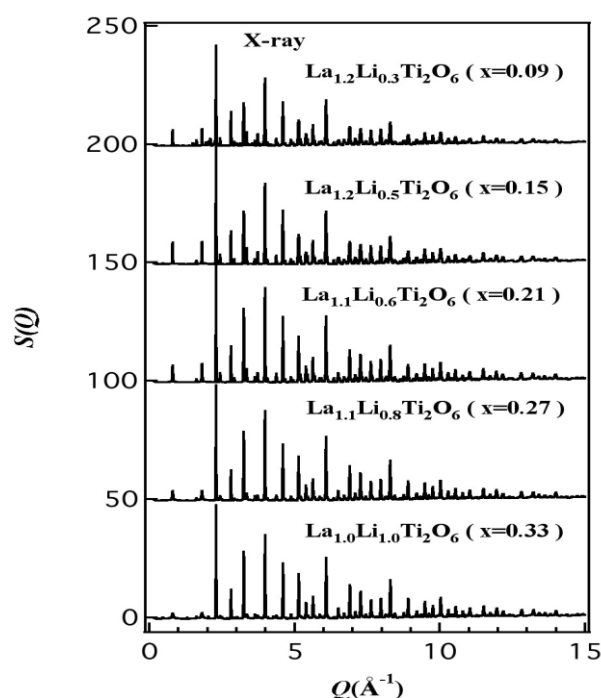


4/b. Ábra Metil-jodid folyadék számítógépes konfigurációjának részlete (piros: I; fekete: C; szürke: H; a golyók a valós méretviszonyokat tükrözik). A szaggatott vonal a leginkább felismerhető lokális szimmetria-elemet emeli ki.

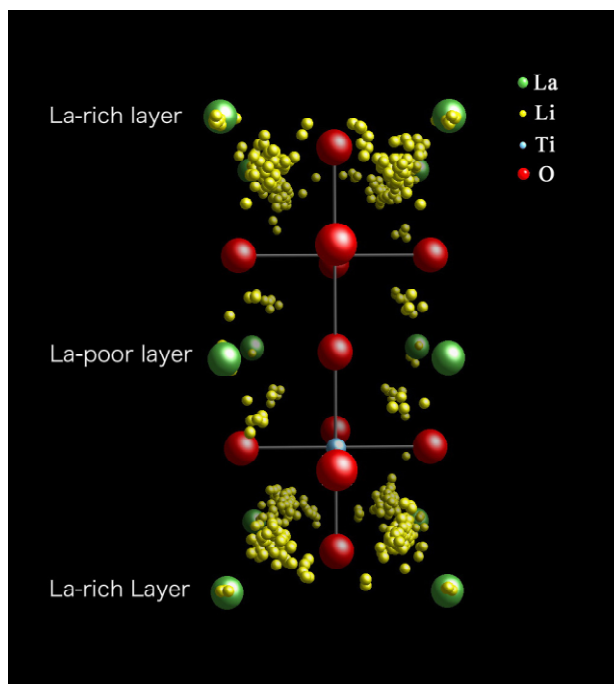
Látható, hogy míg a neutrontdiffrakcióból nyert szerkezeti függvényt igen jól közelíti a referenciarendszertől számolt megfelelő görbe, a röntgendiffrakciós adatokat még csak nem is közelíti a merevgömbi $F(Q)$. Nyilvánvaló tehát, hogy ebben az esetben – ellenétben az XY_4 folyadékokéval – mindkét diffrakciós kísérletre égető szükség volt a szerkezet megbízható leírása érdekében. A részecskekonfigurációk alapján úgy találtuk, hogy a leginkább szabályos, jellemző szerkezeti motívum e molekuláris folyadékban a **4/b. Ábrán** látható: egy adott molekula C-I tengelyének meghosszabításában gyakran megtalálható egy szomszédos CH_3I molekula jód atomja.

Kation-rendezetlenség (Li,La)-titanát kristályokban ([S5] referencia)

A magyar és japán együttműködő felek közösen végzik kristályos (perovszkit típusú szerkezettel rendelkező) lítium-lantán-titanát (LLTO) minták szerkezetvizsgálatát, a Li-koncentráció és a hőmérséklet függvényében. Ezen anyagok kiemelkedően magas ionos vezetőképességgel (kb. 10^{-3} S/cm) rendelkeznek, köszönhetően a szobahőmérsékleten már mobil Li-ionoknak. A jó vezetőképesség, illetve a szerkezet stabilitásából fakadóan a LLTO-ok kulcsszerepet játsznak a teljes mértékben szilárdfázisú akkumulátorok fejlesztése során. A magyar fél legfontosabb feladata az RMC szoftver 'kristályos változatá'-nak, az RMCPOW-nak [2] alkalmazása.



5/a. Ábra: Különböző összetételű lítium-lantan-titanátok röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezeti függvényei (pontok), illetve a kapcsolódó RMCPOW illeszkedés (folytonos vonalak).



5/b. Ábra: Lítium-lantan-titanát ($\text{La}_{1.1}\text{Li}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_6$) RMCPOW szerkezeti modelljéből készített „átlagos” elemi cella, amelyben a Li-ionok leggyakrabban elfoglalt pozícióit is feltüntettük.

A mért pordiffraktogramok RMCPOW illesztését mutatja az 5/a. Ábra; látható, hogy – hasonlóan a fentiekben folyadékokhoz – nagyméretű szerkezeti modelljeink hibán belül leírják a kísérleti eredményeket. Az 5/b. Ábrán látható egy olyan elemi cella, amelyben a leginkább mobilis Li-ionok leggyakrabban elfoglalt helyét is feltüntettük; jól kivehető, hogy a legkisebb fémion a lantanban gazdag rétegeket preferálja.

A szerződésben foglaltaktól való eltérések okai

A szerződésben foglaltakhoz képest egyedül a kutatást végzők személyében állt be – örömteli – változás: 2006. szeptemberétől Pothoczki Szilvia PhD hallgató csatlakozott hozzánk, aki a metil-jodid, az ön-tetrajodid és az XCl_4 molekuláris folyadékok vizsgálatában vett részt igen aktívan.

Az eredetileg felvázolt kutatási téma kiterjesztésének tekinthető a (Li,Li)-titanát kristályszerkezetében található pozicionális rendezetlenség tanulmányozása; e mini-projekt beindítása egyben jó példa arra is, hogy a közös kutatómunka során („on-the-fly” módon) felmerülő érdekes problémák megoldására is kiváló eszköz az ilyen típusú (finanszírozott) együttműködés.

A kutatási téma további lehetséges irányai

A kiváló minőségű röntgendiffrakciós adatok, amelyek a SPring-8 szinkrotron mellett installált, együttműködő partnerünk által üzemeltetett BL04B2 berendezésről származnak, mérhetetlen segítséget adtak a sikeres kutatómunkához; érthető módon, a berendezéshez való hozzáférésünket a továbbiakban is biztosítani szeretnénk. Már a most zárult projekt keretében megkezdjük vizes elektrolitoldatok szisztematikus vizsgálatát: e munka kiterjesztése összetett ionokat (pl. szulfát, nitrát) tartalmazó oldatokra kézenfekvő.

Szintén a most záruló kutatás közvetlen folyománya lehet a magas nyomású folyadékok (és/vagy szuperkritikus állapotban lévő rendszerek) röntgendiffrakción alapuló szerkezetvizsgálata; e

területen a SPring-8 egyike a világ (legfeljebb) három vezető intézetének. Az oxigén és a nitrogén után következhetnek az XCl_4 folyadékok, amelyek közül a Si, a Ge és az Sn tetrakloridja ebből a szempontból teljesen ismeretlen. A végső cél e téren újabb olyan rendszer(ek) felfedezése, amely(ek) a foszforhoz hasonlóan folyadék-folyadék fázisátalakulást szenved(nek) a nyomás (és/vagy a hőmérséklet) megváltozásának hatására.

Végül mindenképpen megemlítenő a máris (bár egyelőre hivatalos finanszírozás nélkül) folyó közös munka, amely a kristályokban jelen lévő lokális rendezetlenség leírását célozza. A (Li,La)-titanátokon kívül a DVD-technológiában alapvető fontosságú $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ rendszert modellezzük a SPring8-ből származó röntgendiffrakciós adatok alapján az „RMCPOW” Reverse Monte Carlo algoritmus segítségével.

Dátum: 2009. február 24.

Pusztai László
MTA SzFKI

Hivatkozások

- [1] R.L. McGreevy, L. Pusztai, *Molec. Simul.* 1, 359 (1988); G. Evrard, L. Pusztai, *J. Phys.: Condensed Matter* 17, S1 (2005); O. Gereben, P. Jóvári, L. Temleitner, L. Pusztai, *J. Optoelect. Adv. Mater.* 9, 3021 (2007)
- [2] A. Mellergård, R.L. McGreevy, *Acta Cryst.* A55, 783 (1999)
- [3] R. Rey, *J. Chem. Phys.* 126, 164506 (2007)
- [4] K. Fuchizaki, S. Kohara, Y. Ohishi, N. Hamaya, *J. Chem. Phys.* 127, 064504 (2007)
- [S1] L. Temleitner, L. Pusztai, Y. Akahama, H. Kawamura, S. Kohara, Y. Ohishi, M. Takata, 'Orientational correlations in high-pressure fluid oxygen and nitrogen', *Phys. Rev. B* **78**, 014205/1-6 (2008)
- [S2] Sz. Pothoczki, L. Temleitner, P. Jóvári, S. Kohara, L. Pusztai, 'Nanometer range correlations between molecular orientations in liquids of molecules with perfect tetrahedral shape: CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , and SnCl_4 ', *J. Chem. Phys.*, nyomdában (2009)
- [S3] L. Pusztai, Sz. Pothoczki, S. Kohara, 'Orientational correlations in molecular liquid SnI_4 ', *J. Chem. Phys.* **129**, 064509/1-4 (2008)
- [S4] Sz. Pothoczki, L. Pusztai, S. Kohara, 'The structure of liquid iodomethane, $\text{CH}_3\text{I}/\text{CD}_3\text{I}$ ', *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 335204 (2007)
- [S5] K. Ohara, Y. Kawakita, L. Temleitner, L. Pusztai, S. Kohara, A. Jono, H. Shimakura, N. Inoue, S. Takeda, 'Structural Analysis for Lithium Lanthanum Titanate with perovskite structure' *phys. stat. sol.*, nyomdában (2009)